

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287336

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 J 9/00

G 0 2 F 1/15

// C 0 8 L 23:04

識別記号

CES A 9268-4F

5 0 7

庁内整理番号

7408-2K

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-72136

(22)出願日 平成5年(1993)3月30日

(71)出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72)発明者 出水 祐三

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 大戸 奈津子

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 古関 恵一

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

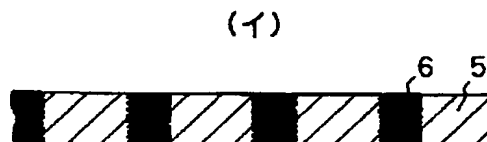
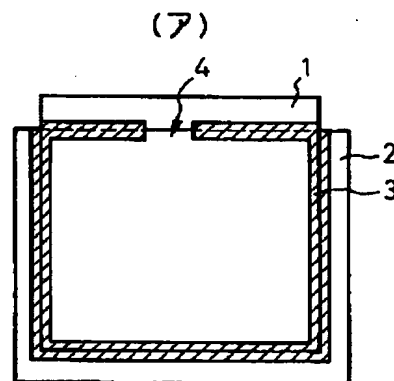
(74)復代理人 弁理士 宇井 正一 (外5名)

(54)【発明の名称】 高分子多孔膜及び固体電解質膜

(57)【要約】

【目的】 高分子多孔膜をガラス基板に挟んで電解質溶液を真空含浸するとき、多孔膜が潰れて含浸速度が低下することを防ぐこと。

【構成】 膜厚が1～100  $\mu\text{m}$ 、空隙率が30～90%、平均貫通口径が0.001～0.7  $\mu\text{m}$ であり、かつ固体高分子を散点状に含浸硬化させて成る高分子多孔膜。散点状固体高分子は平面径0.05～2 mmの範囲でかつ高分子多孔膜の10 $\text{cm}^2$ 当たり1～10個含まれる。高分子多孔膜の空孔中に電解質溶液を充填し、固定化して固体電解質膜を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 膜厚が1~100  $\mu\text{m}$ 、空隙率が30~90%、平均貫通口径が0.001~0.7  $\mu\text{m}$ である高分子多孔膜であって、かつ固体高分子を平面径0.05~2mmの範囲の大きさかつ高分子多孔膜の10 $\text{cm}^2$ 当たり1~10で個散点状に含浸硬化させて成ることを特徴とする高分子多孔膜。

【請求項2】 前記高分子多孔膜の空孔中に電解質溶液を充填し、固定化したことを特徴とする固体電解質膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高分子多孔膜及び固体電解質膜に係わり、より詳しく述べると大面積が可能な量産に適したエレクトロクロミック素子の電解質膜に好適な高分子多孔膜及び電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロクロミック素子（EC素子）に用いられる電解質は液体電解質と固体電解質に大別することができ、前者の液体電解質はイオン伝導度が大きいので応答性に優れているものの、液体であるため、素子の構造及び組み立て上、液漏れ対策が必要であり、また液漏れ対策をしても破損により、あるいは使用中に液漏れが生じるおそれがあるなどの欠点を有している。これに対し、通常の固体電解質は前記のような問題はないものの、イオン伝導度が小さいために、応答性が悪いという欠点がある。

【0003】そこで、本発明者らは、イオン伝導度の大きな固体電解質を開発するために鋭意研究を重ね、先に高分子多孔性薄膜の空孔中にイオン伝導体を充填して成る高分子電解質薄膜が、全体として固体として取り扱うことができ、液漏れのおそれがない上、イオン導伝性に優れていることを見出した（特開平1-158051号、特開平2-291607号公報）。

【0004】このような高分子電解質薄膜をEC素子の電解質として用いる場合、電極形成後に該薄膜を両極間に挟めばよく、したがって電極形成時に該電解質を劣化させることがない上、合わせガラスのプロセスでEC素子を製作しうるなどの利点がある。電極基板間に液体を封入する液晶素子や溶液型エレクトロクロミック素子では、電極間隔を厳密に一定に保持する必要があるため従来からガラスピースなどがスペーサーとして使用されており公知であるが、電極間に薄膜を挟持するタイプでは膜自体がスペーサーの機能を果たすので特にスペーサーを加えたり、基板に特別の構造にする必要がなかった。

【0005】なお、この多孔膜を用いたエレクトロクロミック素子の作製方法としては、（1）電解質溶液を含浸した多孔膜をエレクトロクロミック電極で挟み込みシールを行う方法や、（2）エレクトロクロミック電極に多孔膜を挟み込みシールをした後に真空脱気し電解質溶

液を吸引注入する方法などが採用できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】（2）の方法においては、真空脱気を行った後に注入口を電解質溶液に浸し、大気圧に戻すことで電解液を注入する。しかし、①開口部が小さい、②電解液の粘度が高い、③多孔膜の空孔が小さいなどの理由から、大気圧に戻したとき電解液がエレクトロクロミック素子の内部に入りにくく、エレクトロクロミック素子内部とエレクトロクロミック素子外部の気圧差が生じてしまう。このとき、特に構内の大きいガラス基板では、その中央部が押されてしまい、多孔膜の空孔が潰れて溶液が浸み込みにくいという欠点があった。この弊害は基板が大きくなるほど顕著に表れる。

【0007】このため、真空脱気後の電解質溶液の注入時間が長くなり、生産性が悪かった。そこで、本発明は、このような問題を解決し、大面積のエレクトロクロミック素子等を量産性に優れて製造できるようにする多孔質高分子膜及び固体電解質膜を提供することを目的とする。

20 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、膜厚が1~100  $\mu\text{m}$ 、空隙率が30~90%、平均貫通口径が0.001~0.7  $\mu\text{m}$ であり、かつ固体高分子を平面径0.05~2mmの範囲の大きさかつ高分子多孔膜の10 $\text{cm}^2$ 当たり1~10個で散点状に含浸硬化させて成ることを特徴とする高分子多孔膜、及びこの高分子多孔膜の空孔中に電解質溶液を充填し、固定化したことを特徴とする固体電解質膜を提供する。

30 【0009】すなわち、本発明は、固体電解質膜を形成するための高分子多孔膜に予めスペーサーの働きをする固体高分子を散点状に含浸硬化させておくことによって、電解液の真空含浸の際に高分子多孔膜が押し潰され、その復元力が弱いために電解液の含浸が遅れることを防止するものである。従って、本発明の高分子多孔膜は、固体高分子を散点状に含浸硬化されている点以外は先に開示された固体電解質膜用の高分子多孔膜と基本的に同じである。

40 【0010】従って、本発明の高分子多孔膜の空孔中にイオン導伝体を充電してなる電解質薄膜は全体としては固体として取扱うことができ、液漏れの心配がなく、しかもイオン伝導性に優れることができ、また薄膜化が可能である特徴を有する。このような固体高分子多孔性薄膜としては、膜厚が1  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$ 、空隙率が30%~90%、破断強度が200 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上のものが使用される。

50 【0011】薄膜の厚さは一般に1  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは1  $\mu\text{m}$ ~25  $\mu\text{m}$ である。厚さが1  $\mu\text{m}$ 未満では支持膜としての機械的強度の低下および取り扱い性の面から実用に供することが難しい。一方、100  $\mu\text{m}$ を超える場合に実効抵抗を低く抑えるという観点から好

ましくない。多孔性薄膜の空孔率は、30%~90%とするのがよく、好ましくは60%~90%の範囲である。空孔率が30%未満では電解質としてのイオン導伝性が不十分となり、一方90%を超えると支持膜としての機能的強度が小さくなり実用に供することが難しい。

【0012】平均貫通孔径は、空孔中にイオン導伝体を固定化できればよいが、一般に $0.001\mu\text{m}\sim 0.7\mu\text{m}$ である。好ましい平均貫通孔径は高分子膜の材質や孔の形状にもよる。高分子膜の破断強度は一般に $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上を有することに

より支持膜としての実用化に好適である。

【0013】本発明に用いる高分子多孔膜は上記のように電解質溶液の支持体としての機能を持ち、機械的強度のすぐれた高分子材料からなる。化学的安定性の観点から、例えばポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンを用いることができるが、本発明の多孔構造の設計や薄膜化と機械的強度の両立の容易さの観点から好適な高分子材料の1例は、特に重量平均分子量が $5\times 10^5$ 以上のポリオレフィンである。すなわち、オレフィンの単独重合体または共重合体の、結晶性の線状ポリオレフィンで、その重量平均分子量が $5\times 10^5$ 以上、好ましくは $1\times 10^6\sim 1\times 10^7$ のものである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などがあげられる。これらのうちでは重量平均分子量が $5\times 10^5$ 以上のポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましい。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得られる透過膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィンは、超延伸により極薄で高強度の製

膜を可能とし、実効抵抗の低い高イオン導伝性薄膜の支持体とする。重量平均分子量が $5\times 10^5$ 未満のポリオレフィンを同時に用いることができるが、重量平均分子量が $5\times 10^5$ 以上のポリオレフィンを含まない系では、超延伸による極薄高強度の膜が得られない。

【0014】上記のような多孔性薄膜は次のような方法で製造できる。超高分子量ポリオレフィンを流動パラフィンのような溶媒中に1重量%~15重量%を加熱溶解して均一な溶液とする。この溶液からシートを形成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート中に含まれる溶媒量を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出

処理して10重量%~90重量%とする。このゲル状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、面倍率で10倍以上に延伸する。この延伸膜中に含まれる溶媒を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去した後乾燥する。

【0015】別の好適な高分子材料の例はポリカーボネ

ート及びポリエステル製品が上市されている。

【0016】そのほか、ポリエステル、ポリメタアクリレート、ポリアセタール、ポリ塩化ビニリデン、テトラフルオロポリエチレン等を用いることができる。本発明の高分子多孔膜は、上記の如き特性をもつ多孔膜中に固体高分子が散点状に含浸硬化されていることを特徴としている。固体高分子は真空含浸の際に減圧下で高分子多孔膜が基板の撓みにより空孔が圧縮されるのを防止又は抑制する作用を有していればよく、硬質樹脂を与える多くの熱可塑性樹脂、及び熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂をどの反応硬化型樹脂から選ぶことができる。

【0017】熱可塑性高分子としてはポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリ-4フッ化エチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネートなどであり、反応硬化型樹脂としてはエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、ポリイミドなどである。特にポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートなどの紫外線硬化樹脂が短時間で硬化できるため、多孔膜中の狭い範囲に点含浸させるためには有利である。含浸させる範囲が狭いため、反応硬化型のものは2液型より1液型のものが望ましい。

【0018】散点状に含浸硬化させる固体高分子の含浸領域の大きさとしては平面径 $0.05\sim 2\text{mm}$ の範囲とする。これが小さすぎるとスペーサーとして必要な剛性に不足し、一方大きすぎると樹脂の含浸部分が目立つようになり、素子としての外観を損なう。多孔膜中に散点させる固体高分子の数は、減圧下で多孔膜が縮み、基板が撓むのを防止するためには多い方がよいが、多すぎると光透過率を減少させたり、上記のように外観や機能を損なうので、通常、 $10\text{cm}^2$ 当たり1~10個程度が好適である。

【0019】固体高分子を散点状に形成するには、高分子多孔膜を製造した後、熱可塑性樹脂の場合は、適当な溶媒に溶解してニードル型のディスペンサーを用いて膜中に含浸し、また、反応硬化型樹脂の場合は反応性オリゴマー（前駆体）をそのまま、又は適当な溶剤で希釈して上記同様膜中に含浸し、常温又は加熱処理あるいは紫外線処理などにより硬化させる。使用した溶媒（又は希釈剤）は必ずしも除去する操作は必要ない。

【0020】また、本発明によれば、これらの高分子多孔膜に電解質溶液を充填してなる固体電解質膜も提供される。本発明で用いる電解質溶液の溶質としてのイオン導伝体としてはアルカリ金属塩またはプロトン酸と、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミン等の極性高分子との複合体、あるいはこれらの高分子をセグメントとして含有する網目状、又は架橋状高分子との複合体を用いることができる。ポリエーテル、例えばポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールあるいはそれらの共重合体は分子量および重合度の異なる液状および

粉末状の試薬が市販されており、簡便に用いることができる。すなわち、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール・モノエーテル、ポリエチレングリコール・ジエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール・モノエーテル、ポリプロピレングリコール・ジエーテル等のポリエーテル類、またはこれらのポリエーテル類の共重合体であるポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・モノエーテル、またはポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・ジエーテル、これらのポリオキシアルキレン類と、エチレンジアミンとの縮合物、りん酸エステルや飽和脂肪酸または芳香族エステル等を用いることができる。さらにポリエチレングリコールとジアルキルシロキサンとの共重合体(例えば、成瀬ら、Polymer preprints, Japan Vol.34, No.7, 2021~2024(1985)、および特開昭60-217263号公報)、ポリエチレングリコールと無水マレイン酸の共重合体(例えばC.C.Leeら、Polymer, 1982, Vol.23 May 681~689)、およびポリエチレングリコールのモノメチルエーテルとメタクリル酸との共重合体(例えば、N.Kobayashiら、J.Physical Chemistry, Vol.89, No.6, 987~991(1985))はそれぞれアルカリ金属イオンとの複合体を形成し、室温でのイオン伝導度が $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であることが知られており、本発明に有用な薄膜電解質を構成する材料として好適である。

【0021】上記のポリエーテル類は分子量150以上の低分量のものであってよく、また上記高分子にはプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、メチルフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルサルホキシド、メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、メチルチオフェン、メチルチアゾール、エトキシジメトキシエタンの1種またはそれ以上の溶媒を加えて用いてもよい。

【0022】これらの高分子化合物と複合体を形成するものとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属塩またはプロトン酸を用いることができる。陰イオンとしてはハロゲンイオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、トリフッ化メタンスルホン酸イオン、ホウフッ化イオン等がある。フッ化リチウム(LiF)、ヨウ化ナトリウム(NaI)、ヨウ化リチウム(LiI)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、チオシアン酸ナトリウム(NaSCN)、トリフッ化メタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、ホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、ヘキサフッ化りん酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、りん酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、トリフッ化メタンスルホン酸、テトラフッ化エチレンスルホン酸[C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>]、ヘキサフッ化ブタンスルホン酸[C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>]、などを具体例として挙げるができる。

【0023】本発明において、高分子多孔膜中に電解質溶液を充填する方法としては、特に、製造した高分子多

孔膜を用いてパネルを組立てた後、即ち、典型的には2枚のガラスの間に高分子多孔膜を挟持し、小穴を除いて周囲をシールした後、全体を真空下に置いてパネル内、具体的には高分子多孔膜の空孔中の空気を抜いてから小穴部を電解質溶液に通じ、前記小穴から電解質溶液を含浸吸引することを予定している。また、小穴部に密着し、切換コックにより、それぞれ減圧系と電解液に通じる適当な治具を用いてもよい。

【0024】限定するわけではないが、小穴は、一般的には1~10mm程度で複数の小穴でもよく、通常、1mm程度の小穴が1個あれば十分である。また、また真空としては $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ torr}$ 程度でよい。しかし、本発明では、高分子多孔膜にあらかじめ電解質溶液を含浸して得られた固体電解質膜をパネル化すること、その他各種用途に使用することも可能である。

【0025】本発明の高分子多孔膜、より特定のには固体電解質膜を使用する素子は、特に限定されず、エレクトロクロミック素子のほか、液晶素子、電池その他にも応用できるが、典型的にはエレクトロクロミック素子への使用が意図される。なお、エレクトロクロミック素子の電極は還元着色するカソード材料と酸化着色するアノード材料の2種類ある。代表的な還元着色材であるWO<sub>3</sub>では、WO<sub>3</sub>は電解質からのH<sup>+</sup>(Li<sup>+</sup>)と電源からの電子が注入されるとWO<sub>3</sub>(無色)+xH<sup>+</sup>+xe<sup>-</sup>=H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>(青色)の反応を行なう。この反応は可逆的であるが、H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>の状態では電源回路を開放すると、青色(還元状態)は長時間保持される。還元着色材としてはWO<sub>3</sub>のほか、MoO<sub>3</sub>、MoS<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgWO<sub>4</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、W<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub>などを用いることもできる。EC電極は500~1500Å程度の厚さであるが、これは透明導電膜上に形成する。

【0026】透明導電膜は集電電極であり、酸化インジウム錫(ITO)、酸化錫などで形成する。厚さは1000~2000Åが一般的である。透明導電膜はガラス板等の透明基板上に形成する。また、対極にはH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>の発生が少なく、電気化学的酸化還元反応に対して可逆性のよい、電気容量の大きい材料が用いられる。具体的にはカーボン、遷移金属化合物とカーボンとの複合材または金属酸化物とカーボンの複合材などがある。対極の厚さは1000Å~10μm程度である。

【0027】EC電極と対極との間に電源から電圧を印加するが、WO<sub>3</sub>に還元時には負の電圧をかけ、電圧は0.9~2.0V程度である。また、対極側にもEC電極(電極II)を配することができ、電極I(WO<sub>3</sub>)の還元着色に加えて、電極IIに酸化着色型の電極材料、例えばIrO<sub>2</sub>などを用いると、着色効率の高いECDを作製できる。また、電極IIにも結晶状態の異なるWO<sub>3</sub>を用いてもよい。またはNiO<sub>x</sub>、CoO<sub>x</sub>、ブルシアンブルー、ポリアニリンなどが用いられる。

【0028】

【作用】本発明の高分子多孔膜は膜中に散点状に含浸硬化した固体高分子がスペーサーとしての効果を示すので、高分子多孔膜をパネル化してから真空含浸する際の含浸速度が顕著に改善される。

【0029】

【実施例】高分子多孔膜として、膜厚25 $\mu$ m、空隙率40%、平均貫通口径0.03 $\mu$ mのポリエチレン多孔膜を製造した後、エポキシアクリレートオリゴマーをニードル型ディスペンサーを用いて平面径約0.8mm程度の大きさに、かつ10cm<sup>2</sup>当たり3個の割合で含浸させ、紫外線照射処理をして、実施例の高分子多孔膜を作製した。

【0030】図1(ア)を参照すると、この高分子多孔膜を2枚の厚さ1.2mmのガラス基板1、2の間に挟んで、その周囲をエポキシ樹脂3で小穴4を除いてシールした。このパネルを10<sup>-2</sup>~10<sup>-3</sup>Torrの真空中に置き、高分子多孔膜内の空気を抜いた後、電解質溶液に小穴4を浸してパネル内に電解質溶液を含浸させた。図1(イ)は高分子多孔膜の断面図で、5は高分子多孔膜、6は高\*

基板寸法	実施例
5cm×5cm	2~3分
30cm×30cm	3~10分

また、図2に、実施例のパネルと従来例(比較例)のパネルの含浸開始直後の含浸の様子を示す。実施例の図2(ア)では直ちにパネルの奥まで電解質溶液7が含浸するが、従来例の図2(イ)ではなかなか小穴から先へ含浸しない。これは、実施例ではガラス基板1、2間の多孔膜の空孔が真空によって潰されることがないからである。

【0033】図3は、本発明の高分子多孔膜を用いたエレクトロクロミック素子の一例の断面図を示す。図3中、11はガラス基板、12は透明導電膜、13はエレクトロクロミック電極、14は高分子多孔膜、15はシール材、16は電解質溶液が含浸される途中の様子、17は外部圧力を示す。

【0034】

【発明の効果】本発明による高分子多孔膜によれば、透明基板間に挟持してパネル化した後、電解質溶液を真空含浸する際に、高分子多孔膜が潰されることを防止して、含浸時間を著しく短縮することができる。従って、パネルの量産性に優れ、大面積のエレクトロクロミック

\* 分子多孔膜5中に散点状に形成された含浸樹脂の柱状物である。

【0031】ガラス基板として5cm×5cmのものと30cm×30cmの2種類の寸法のものを用いた。また、用いた電解質溶液の組成は下記の通りであった。

溶媒： 90重量%  
2, 2-ジフェニルプロピオニトリル 40重量部  
ジフェニルブチロニトリル 40重量部  
ポリエチレンオキシド200 20重量部

電解質： 10重量%

過塩素酸リチウム

この電解質溶液の粘度は25℃で約50mPa・sであった。

【0032】また、比較のために、多孔膜に樹脂を含浸しない点以外は上記と全く同じ特性の高分子多孔膜を用いて、上記と同様の真空含浸を行った。その結果の含浸に要した時間を下記に示す。

従来例
2~3時間
20~24時間

調光窓などの製造に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例のパネル及び高分子多孔膜を示す。

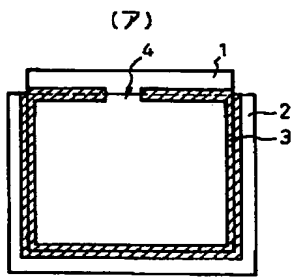
【図2】実施例及び比較例のパネルへの電解質溶液の含浸の様子を示す。

【図3】エレクトロクロミック素子の断面図である。

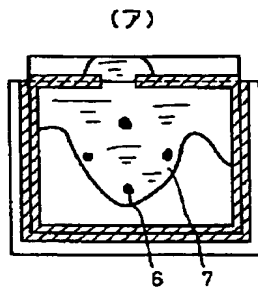
【符号の説明】

- 1…ガラス基板
- 2…ガラス基板
- 3…シール材(エポキシ樹脂)
- 4…小穴
- 5…高分子多孔膜
- 6…スペーサー
- 11…ガラス基板
- 12…透明導電膜
- 13…エレクトロクロミック電極
- 14…高分子多孔膜
- 15…シール材
- 16…電解質溶液
- 17…外部圧力

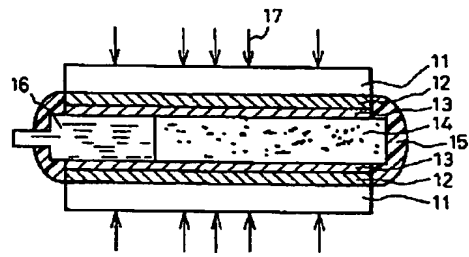
【図1】



【図2】



【図3】



(イ)



(イ)

